



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 05 076 A1 2004.08.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 05 076.0

(51) Int Cl.⁷: C12P 7/62

(22) Anmeldetag: 07.02.2003

C08F 8/14

(43) Offenlegungstag: 26.08.2004

(71) Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

(72) Erfinder:
Rink, Heinz-Peter, Dr., 48163 Münster, DE;
Deutrich, Susanne, Dr., 48165 Münster, DE;
Meisenburg, Uwe, Dr., 47051 Duisburg, DE;
Joost, Karl-Heinz, 48317 Drensteinfurt, DE

(74) Vertreter:
Dres. Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Ester von alpha, omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, herstellbar, indem man mindestens ein alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiol mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Ester einer Carbonsäure, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, in der Gegenwart mindestens eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms und/oder Organismus umsetzt; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als mit aktinischer Strahlung härtbare oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Estern von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen als neue, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien.

[0002] Lineare Poly(meth)acrylate, die zwei endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, werden häufig für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen verwendet. Bekanntermaßen werden diese Poly(meth)acrylate durch die Umsetzung von linearen Poly(meth)acrylatdiolen mit Diisocyanaten und der anschließenden Umsetzung der Reaktionsprodukte mit beispielsweise Hydroxylalkylacrylaten hergestellt. Dieses Herstellverfahren ist aber teuer und wegen der Verwendung von Diisocyanaten sicherheitstechnisch aufwendig. Außerdem weisen die resultierenden Produkte häufig eine hohe Viskosität auf, so dass sie nicht für die Herstellung von härtbaren Massen eines hohen Festkörpergehalts in Betracht kommen.

[0003] Die herkömmliche saure Veresterung von linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit (Meth)Acrylsäure ist nicht möglich, weil dabei die Esterbindungen in den alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen gespalten werden. Stattdessen müssen isocyanatfunktionelle Acrylate an die linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiele addiert werden oder es müssen die linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiele in einem zweistufigen Verfahren zuerst mit Polyisocyanaten und anschließend die resultierenden Produkte mit Hydroxylalkylacrylaten umgesetzt werden (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 1 132 414 A1). Die Verwendung von isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen ist indes von Nachteil.

[0004] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 999 299 A1 ist die Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von Polyoxyalkylenen durch Veresterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Umesterung von (Meth)Acrylsäureestern mit Polyoxyalkylenglykolen in Anwesenheit eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms bekannt.

[0005] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 999 230 A1 ist die Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanen durch Veresterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Umesterung von (Meth)Acrylsäureestern mit hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanen in Anwesenheit eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms bekannt.

[0006] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 1 035 153 A1 ist die Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von Carbonatgruppen enthaltenden, mit linearen Polyestermodifizierten Siloxanen durch Veresterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Umesterung von (Meth)Acrylsäureestern mit Carbonatgruppen enthaltenden, mit linearen Polyestermodifizierten Siloxanen und/oder polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanen in Anwesenheit eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms bekannt.

[0007] Aus dem Artikel von Th. Laiot, M. Brigodiot und E. Marechal in Polymer Bulletin, Band 26, Seiten 55 bis 62, 1991, ist die lipozymkatalysierte Umesterung von Oligo(methylacrylaten) mit Allylalkohol bekannt. Dabei werden nur die endständigen Estergruppen umgesetzt.

[0008] Ob und – wenn ja – inwieweit sich diese Reaktionen auf die Herstellung von Estern von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten, übertragen lassen, ist nicht bekannt.

[0009] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, neue Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich mit Hilfe eines schonenden und sicherheitstechnisch vorteilhaften Verfahrens ohne die Verwendung von Diisocyanaten herstellen lassen, wobei es bei dem neuen Verfahren zu keiner Schädigung, insbesondere keiner Spaltung der Estergruppen in den alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen kommt. Außerdem sollen die neuen Ester der alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiele eine vorteilhaft niedrige Viskosität aufweisen.

[0010] Die neuen Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen sollen sich insbesondere als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder für deren Herstellung eignen. Die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen sollen einen hohen Festkörpergehalt aufweisen und vor allem als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und frei tragenden Folien geeignet sein.

[0011] Demgemäß wurden die neuen Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, gefunden, herstellbar, indem man

mindestens ein alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiol mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Ester einer Carbonsäure, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, in der Gegenwart mindestens eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms und/oder Organismus umsetzt.

[0012] Im Folgenden werden die neuen Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, als "erfindungsgemäße Ester" bezeichnet.

[0013] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Estern von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, durch Umsetzung mindestens eines alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiols mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Ester einer Carbonsäure, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, in der Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierendes Enzym und/oder mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierender Organismus ist, gefunden.

[0014] Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Estern von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

[0015] Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

[0016] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Ester und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

[0017] Insbesondere wiesen die erfindungsgemäßen Ester keine durch das Herstellverfahren bedingte Schädigung, insbesondere keinen Molekulargewichtsabbau und/oder eine Spaltung von Estergruppen, auf.

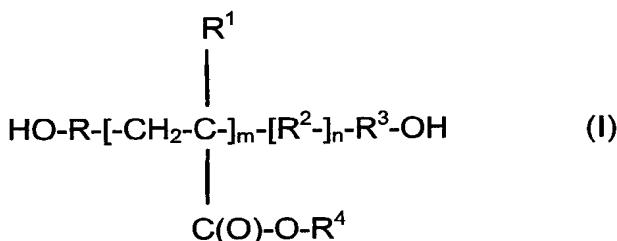
[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren lieferte die erfindungsgemäßen Ester in besonders schonender und sicherheitstechnisch besonders vorteilhafter Weise. Dabei kam es zu keiner Schädigung, insbesondere keinem Molekulargewichtsabbau und/oder einer Spaltung von Estergruppen. Außerdem konnte mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens das für den jeweiligen Verwendungszweck erforderliche Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Ester hervorragend reproduziert werden.

[0019] Die erfindungsgemäßen Ester eigneten sich insbesondere hervorragend als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder für deren Herstellung. Die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen waren vor allem als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und frei tragenden Folien geeignet.

[0020] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien wiesen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf.

[0021] Die erfindungsgemäßen Ester sind Ester von oligomeren oder polymeren, linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen.

[0022] Vorzugsweise werden lineare alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiele der allgemeinen Formel I verwendet:



[0023] In der allgemeinen Formel I steht der Index m für eine ganze Zahl von 4 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20, bevorzugt 4 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 10 und insbesondere 5 bis 8. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 15, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 5.

[0024] Die Variable R steht für einen zweibindigen, verknüpfenden organischen Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppen enthaltenden oder hieraus bestehenden Resten. Gut geeignete Alkylengruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 10 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylengruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylengruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome. Insbesondere werden Alkylengruppen verwendet. Vorzugsweise enthalten die Reste R mindestens ein, insbesondere ein, Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Schwefelatomen, insbesondere Schwefelatomen.

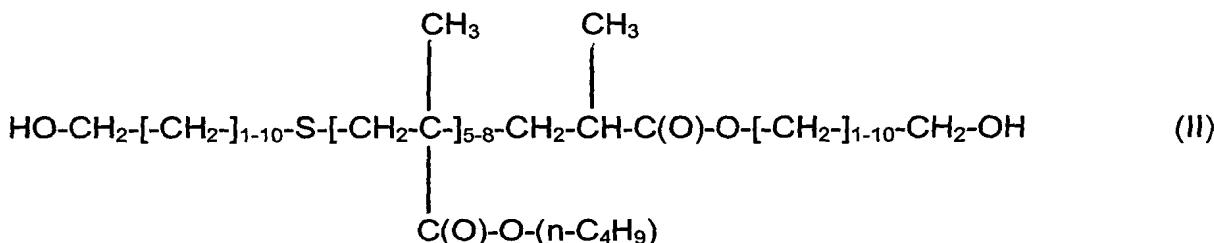
[0025] Die Variable R¹ steht für ein Wasserstoffatom oder einen einbindigen organischen Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylgruppen enthaltenden oder hieraus bestehenden Resten. Vorzugsweise sind die Reste R¹ Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt wird die Methylgruppe verwendet.

[0026] Die Variable R² leitet sich ab von mindestens einem, insbesondere einem, olefinisch ungesättigten, mit Acrylaten und Methacrylaten copolymerisierbaren Monomeren.

[0027] Die Variable R³ steht für einen zweibindigen, verknüpfenden organischen Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppen enthaltenden oder hieraus bestehenden Resten. Gut geeignete Alkylengruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 10 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylengruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylengruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Insbesondere werden Alkylengruppen verwendet. Vorzugsweise enthalten die Reste R³ keine Heteroatome.

[0028] Die Variable R⁴ steht für ein Wasserstoffatom oder einen einbindigen organischen Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylgruppen enthaltenden oder hieraus bestehenden Resten. Vorzugsweise sind die Reste R⁴ Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt werden Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-, sec.- und tert.-Butyl-, n-Hexyl- und 2-Ethylhexylgruppen verwendet.

[0029] Besonders vorteilhafte lineare alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiole der allgemeinen Formel I sind solche der allgemeinen Formel II:



[0030] Bekanntermaßen können die linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiole, wie von E. Esselborn, F. Fock und A. Knebelkamp in dem Artikel "Block Copolymers and Telechelic Oligomers by End Group Reaction of Polymethacrylates", in Macromolecular Symposium, Band 102, Seiten 91 bis 98, 1996, beschrieben, hergestellt werden.

[0031] Die linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiole sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma Tego Chemie Service unter der Marke TEGO ®-Diol vertrieben.

[0032] Die erfindungsgemäßen Ester enthalten zwei endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen.

[0033] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahe Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung und Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

[0034] Die die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen sind über Carboxyloxygruppen -C(O)-O-, von den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen her gesehen, mit den von den linearen alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen abgeleiteten Resten verknüpft.

[0035] Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung. Hierunter wird eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifach-Bindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und – Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß bevorzugt verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

[0036] Vorzugsweise sind die Doppelbindungen in Gruppen der allgemeinen Formel III enthalten:



[0037] In der allgemeinen Formel III haben die Variablen die folgende Bedeutung: R⁵ Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom einer Carboxyloxygruppe und verknüpfender organischer Rest, vorzugsweise Bindungselektronenpaar; und

R⁶, R⁷ und R⁸ Wasserstoffatom und organischer Rest;

wobei mindestens zwei der Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ cyclisch miteinander verknüpft sein können.

[0038] Beispiele geeigneter verknüpfender organischer Reste R⁵ enthalten Alkylen-, Cycloalkyen- und/oder Arylengruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylengruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome, Gut geeignete Cycloalkylengruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylengruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome.

[0039] Beispiele geeigneter organischer Reste R⁶, R⁷ und R⁸ enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arlgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

[0040] Die organischen R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Substituenten dürfen jedoch nicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stören und/oder die Aktivierung der Gruppen mit aktinischer Strahlung inhibieren. Vorzugsweise sind sie organischen Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unsubstituiert.

[0041] Beispiele für besonders gut geeignete Gruppen der allgemeinen Formel III sind Vinyl-, 1-Methylvinyl-, 1-Ethylvinyl-, Propen-1-yl, Styryl-, Cyclohexenyl-, Endomethylencyclohexyl-, Norbornenyl- und Dicyclopentadienylgruppen, insbesondere Vinylgruppen.

[0042] Demnach handelt es sich bei den besonders bevorzugten, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen um (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Cyclohexencarboxylat-, Endomethylencyclohexan-carboxylat-, Norbomencarboxylat- und Dicyclopentadien-carboxylatgruppen, insbesondere aber (Meth)Acrylatgruppen, speziell Acrylatgruppen.

[0043] Die erfindungsgemäßen Ester sind durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbar.

[0044] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein, insbesondere ein, lineares alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiol mit mindestens einer, insbesondere einer, Carbonsäure oder mindestens einem, insbesondere einem, Ester einer Carbonsäure, die mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen enthalten, umgesetzt.

[0045] Für die erfindungsgemäßen Ester sowie für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, dass die Umsetzung in der Gegenwart mindestens eines, insbesondere eines, Enzyms, das die Umesterung oder Veresterung katalysiert, und/oder mindestens eines, insbesondere eines Organismus, der die Umesterung oder Veresterung katalysiert, als Katalysator durchgeführt wird.

[0046] Als Enzyme werden Hydrolasen [EC 3.x.x.x], insbesondere Esterasen [EC 3.1.x.x.] und Proteasen [EC 3.4.x.x], eingesetzt. Bevorzugt sind die Carboxyl Ester Hydrolasen [EC 3.1.1.x]. Besonders bevorzugt werden Lipasen als Hydrolasen eingesetzt. insbesondere werden Lipasen aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. oder Schweinepankreas verwendet. Die Enzyme und ihre Funktionen werden beispielsweise in Römpf Online, 2002, "Hydrolasen", "Lipasen" und "Proteasen", beschrieben. Sie können mobilisiert oder immobilisiert sein.

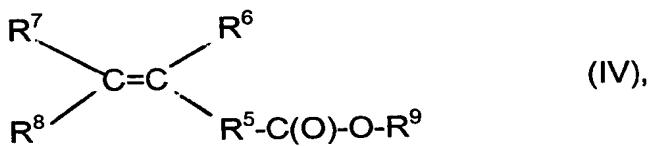
[0047] Als Organismen kommen alle natürlich vorkommenden oder gentechnisch veränderten Mikroorganismen, einzellige Lebewesen oder Zellen in Betracht, die die Umesterung oder Veresterung mittels einer Hydrolase [EC 3.x.x.x], bevorzugt einer Esterase [EC 3.1.x.x.] oder Protease [EC 3.4.x.x], besonders bevorzugt einer Carboxyl Ester Hydrolase [EC 3.1.1.x] und insbesondere einer Lipase katalysieren. Es sind alle dem Fachmann bekannten Organismen einsetzbar, die Hydrolasen beinhalten. Bevorzugt werden Organismen eingesetzt, die als Hydrolasen Lipasen umfassen. Insbesondere finden Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. und Zellen aus Schweinepankreas Verwendung. Dabei kann es sich um die unveränderten Organismen selbst oder um gentechnisch veränderte Organismen handeln, die die Enzyme ursprünglich nicht oder nur ungenügend stark exprimieren und erst nach Veränderung eine genügend hohe Enzymaktivität und Produktivität aufweisen. Ferner können die Organismen durch die gentechnische Veränderung an die Reaktionsbedingungen und/oder Kultivierungsbedingungen angepasst werden.

[0048] Die eingesetzte Menge des Enzyms und/oder des Organismus kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms bzw. Organismus und der gewählten Bedingungen.

[0049] Vorzugsweise wird das Enzym in einer Menge von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 16, besonders bevorzugt 0,2 bis 14, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 12 insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0050] Es können die unterschiedlichsten Carbonsäuren oder Carbonsäureester bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Wesentlich ist, dass diese Verbindungen mindestens eine, insbesondere ei-

ne, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten. Vorzugsweise werden die Carbonsäuren oder Carbonsäureester aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel IV:



worin die Variablen R^5 , R^6 , R^7 und R^8 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R^9 für ein Wasserstoffatom oder einen einbindigen organischen Rest steht; ausgewählt.

[0051] Bevorzugt enthält der einbindige organische Rest R^9 mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenfreien oder sekundäre und/oder tertiäre Hydroxylgruppen enthaltenen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten oder er besteht hieraus.

[0052] Beispiele geeigneter Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sind die vorstehend beschriebenen. Bevorzugt werden Alkylreste R^9 eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Alkylrest R^9 ein Methylrest, Ethylrest, Propylrest, Butylrest oder 2-Ethylhexylrest, insbesondere ein Methylrest.

[0053] Vorzugsweise werden die Carbonsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure und Dicyclopentadiencarbonsäure, insbesondere Acrylsäure, ausgewählt.

[0054] Vorzugsweise werden die Carbonsäureester aus der Gruppe, bestehend aus Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure und Dicyclopentadiencarbonsäure, insbesondere der Acrylsäure, ausgewählt.

[0055] Insbesondere ist die Carbonsäure Acrylsäure, und der Carbonsäureester wird aus der Gruppe, bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere Methylacrylat, ausgewählt.

[0056] Das Mengenverhältnis von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen zu den Carbonsäureestern kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Molekulargewicht der alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiole. Der Fachmann kann daher die jeweils geeigneten Mengenverhältnisse anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einiger orientierender Versuche leicht ermitteln.

[0057] Die Umsetzungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in einem einphasigen oder mehrphasigen, wässrigen und/oder organischen Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dabei können die Ausgangsprodukte gelöst, suspendiert oder emulgiert vorliegen. Die Umsetzungen können mit oder ohne Lösemittelzusatz durchgeführt werden. Vorzugsweise werden Lösemittel verwendet, die bezüglich der Umsetzungen inert sind. Bevorzugt werden übliche und bekannte organische, insbesondere aprotisch unpolare Lösemittel eingesetzt. Außerdem kann ein Überschuss an Carbonsäuren oder Carbonsäureestern als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die Umsetzungen in Substanz, d. h. in Abwesenheit von organischen Lösemitteln oder in der Gegenwart geringer Mengen durchgeführt.

[0058] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Die Auswahl des Temperaturbereichs richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und ihrer thermischen Stabilität sowie nach der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms und/oder des Organismus und ihrer thermischen Stabilität. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 75 und insbesondere 20 bis 70°C durchgeführt.

[0059] Auch die Dauer der Umsetzungen kann breit variieren und richtet sich ebenfalls nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms und/oder des Organismus. Vorzugsweise liegt die Dauer bei einer Stunde bis einer Woche, bevorzugt zwei Stunden bis fünf Tagen, besonders bevorzugt drei Stunden bis vier Tagen und insbesondere vier Stunden bis drei Tagen.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batch-Fahrweise, bei der alle Ausgangsprodukte in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt werden, oder in Semibatch-Fahrweise, bei der einzelne oder alle Ausgangsprodukte im Verlauf der Umsetzung zum Reaktionsmedium zudosiert werden, durchgeführt werden. Bei der Umsetzung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bildet sich Wasser oder mindestens eine, insbesondere eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Es empfiehlt sich, das Wasser oder die hydroxylgruppenhaltige Verbindung während oder unmittelbar nach der Bildung aus den Reaktionsgemischen zu entfernen. Dabei können alle üblichen und bekannten Methoden, wie beispielsweise Vakuumdestillation oder azeotrope Destillation, Pervaporation oder Durchleiten von Inertgasen, angewandt werden. Wesentlich ist dabei, dass die Ausgangsprodukte, die Katalysatoren und die Endprodukte nicht thermisch geschädigt werden. Es können den Reaktionsgemischen auch Stoffe zugesetzt werden, die

hydroxylgruppenhaltige Verbindungen absorbieren. Diese Stoffe dürfen allerdings nicht das erfindungsgemäße Verfahren stören, indem sie beispielsweise die katalytische Wirksamkeit des Enzyms und/oder des Mikroorganismus verringern und/oder eine eigene katalytische Wirksamkeit entfalten. Beispiele geeigneter absorbierender Stoffe sind Molekularsiebe mit entsprechenden Porengrößen (vgl. auch Römpf Online, 2002, "Molekularsiebe" und "Zeolithen").

[0061] Die resultierenden erfindungsgemäßen Ester können den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden. Dazu können sie aus den Reaktionsgemischen als Substanzen isoliert werden oder direkt in Lösung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als neue, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung verwendet. Im Folgenden werden die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen als "erfindungsgemäße Massen" bezeichnet.

[0062] Die erfindungsgemäßen Massen können alle üblichen und bekannten Bestandteile mit aktinischer Strahlung härtbarer Massen enthalten, wie zusätzliche strahlenhärtbare Bindemittel, die von den erfindungsgemäßen Estern verschieden sind, strahlenhärtbare Reaktivverdünner und Photoinitiatoren. Darüber hinaus können sie übliche und bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Weichmacher, Lichtschutzmittel, Haftvermittler (Tackifier), Slipadditive, Verlaufsmittel, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Nanopartikel und filmbildende Hilfsmittel, enthalten.

[0063] Beispiele geeigneter, üblicher und bekannter Bestandteile mit aktinischer Strahlung härtbarer Massen sind beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 197 09 467C 1, Seite 4, Zeile 30, bis Seite 6, Zeile 30, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 47 523 A1 bekannt.

[0064] Ist die erfindungsgemäße Masse auch noch thermisch härtbar, d. h. Dual-Curehärtbar, enthält sie vorzugsweise noch übliche und bekannte thermisch härtende Bindemittel und Vernetzungsmittel, die zusätzlich noch mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten können, und/oder thermisch härtende Reaktivverdünner, sowie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 187 735 A1 und DE 199 20 799 A1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 beschrieben wird.

[0065] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispersatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen zu verhindern.

[0066] Die erfindungsgemäße Massen können in den unterschiedlichsten Formen vorliegen. So sind sie konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Massen, wässrige Massen, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Massen (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Pulver oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulversuspensionen (Pulverslurries). Außerdem können sie Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein.

[0067] Die erfindungsgemäßen Massen dienen der Herstellung mit aktinischer Strahlung gehärteter Massen, insbesondere von Beschichtungen, Lackierungen, Formteilen und frei tragenden Folien.

[0068] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Folien werden die erfindungsgemäßen Massen auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folien und Formteile übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

[0069] Werden die erfindungsgemäßen Massen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt, wie Fortbewegungsmittel, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster und Möbel sowie im Rahmen der industriellen Lackierung Substrate wie Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, industrielle Kleinteile, wie Muttern, Schrauben oder Radkappen, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, wie Wickelgüter, inklusive Spulen und Statoren und Rotoren von Elektromotoren, mechanische Bauteile und Bauteile für weiße Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.

[0070] Methodisch weist die Applikation der flüssigen erfindungsgemäßen Massen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen.

[0071] Auch die Applikation der pulverförmigen erfindungsgemäßen Masse weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, "Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, oder "Coatings Partner, Pulverlack Spezial", 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und

Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, "Elektrostatisches Pulversprühen", "Elektrostatisches Sprühen" und "Elektrostatisches Wirbelbadverfahren", bekannt sind.

[0072] Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Masse zu vermeiden.

[0073] Vorzugsweise werden die applizierten erfindungsgemäßen Massen mit UV-Strahlung gehärtet. Bevorzugt wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.000 und besonders bevorzugt 500 bis 1.800 mJcm^{-2} eingesetzt, wobei der Bereich $< 1.700 \text{ mJcm}^{-2}$ ganz besonders bevorzugt ist.

[0074] Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt.

[0075] Als Strahlenquellen für die UV-Strahlung können alle üblichen und bekannten UV-Lampen verwendet werden. Es kommen auch Blitzlampen in Betracht. Vorzugsweise werden als UV-Lampen Quecksilberdampflampen, bevorzugt Quecksilbernieder-, -mittel- und -hochdruckdampflampen, insbesondere Quecksilbermitteldruckdampflampen, verwendet. Besonders bevorzugt werden unmodifizierte Quecksilberdampflampen plus geeignete Filter oder modifizierte, insbesondere dotierte, Quecksilberdampflampen verwendet.

[0076] Bevorzugt werden galliumdotierte und/oder eisendotierte, insbesondere eisendotierte, Quecksilberdampflampen verwendet, wie sie beispielsweise in R. Stephen Davidson, "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing", Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, "An Overview", Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, "eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender", Seite 2, Oktober 1998, beschrieben werden.

[0077] Beispiele geeigneter Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

[0078] Der Abstand der UV-Lampen von den applizierten erfindungsgemäßen Massen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

[0079] Die Bestrahlung kann unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt. „Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Die Atmosphäre kann im Grunde auch sauerstofffrei sein, d. h., es handelt sich um ein Inertgas. Wegen der fehlenden inhibierenden Wirkung von Sauerstoff kann dies aber eine starke Beschleunigung der Strahlenhärtung bewirken, wodurch Inhomogenitäten und Spannungen in den erfindungsgemäßen gehärteten Massen entstehen können. Es ist daher von Vorteil, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht auf Null Vol.-% abzusenken.

[0080] Bei den applizierten, Dual-Cure-härtbaren, erfindungsgemäßen Massen kann die thermische Härtung beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

[0081] Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung können stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt verwendet. Es ist dabei von besonderem Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

[0082] Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teilen hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung von Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, industriellen Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben oder Radkappen, optischen Bauteilen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Wickelgüter, inklusive Spulen und Statoren und Rotoren für Elektromotoren, mechanischen Bauteilen und Bauteilen für weiße Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

[0083] Vor allem aber werden die erfindungsgemäßen Massen als Beschichtungsstoffe vorzugsweise als Füller, Grundierungen, Basislacke und Decklacke oder Klarlacke, bevorzugt als Decklacke oder Klarlacke, insbesondere als Klarlacke zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschir-

mender oder fluoreszierender Mehrschichtlackierungen, speziell farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, eingesetzt. Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen können übliche und bekannte Nass-in-nass-Verfahren und Lackaufbauten angewandt werden.

[0084] Bei den resultierenden erfindungsgemäßen Klarlackierungen handelt es sich um die äußersten Schichten der Mehrschichtlackierungen, die wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmen und die farb- und/oder effektgebenden Schichten vor mechanischer und chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützen. Deswegen machen sich auch Defizite in der Härte, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und der Stabilität gegenüber Vergilbung bei der Klarlackierung besonders stark bemerkbar. So aber weisen die erfindungsgemäßen Klarlackierungen nur eine geringe Vergilbung auf. Sie sind hoch kratzfest und zeigen nach dem Zerkratzen nur sehr geringe Glanzverluste. Gleichzeitig haben sie eine hohe Härte. Nicht zuletzt haben sie eine besonders hohe Chemikalienfestigkeit und haften sehr fest auf den farb- und/oder effektgebenden Schichten.

[0085] Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet und/oder imprägniert, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen daher hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und eine besonders lange Gebrauchsdauer auf.

Beispiele

Beispiele 1a) bis 1c)

Die Herstellung von Acrylatestern eines alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiols

1a)

[0086] In einem Reaktionsgefäß wurden 150 Gewichtsteile eines alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiols (TEGO®-Diol BD 1000 der Firma Tego Chemie Service), 258,3 Gewichtsteile Methylacrylat, 0,052 Gewichtsteile 4-Methoxyphenol, 7,5 Gewichtsteile Novozym® 435 (Lipase der Firma Novozyme, Dänemark) und 22,5 Gewichtsteile Molekularsieb 5 Angstrom miteinander vermischt und während 48 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde vom Molekularsieb und vom immobilisierten Enzym abfiltriert und mit wenig Methylacrylat gewaschen. Das überschüssige Methylacrylat wurde durch Vakuumdestillation bei 40 °C aus dem Filtrat entfernt. Das zurückbleibende Acrylester von TEGO®-Diol BD 1000 wies eine Hydroxylzahl von 27 mg KOH/g auf, was einem Umsatz von 76% entsprach.

1b)

[0087] Beispiel 1a) wurde wiederholt, nur dass die sechsfache Menge an Ausgangsprodukten verwendet wurde und das Reaktionsgemisch während 24 Stunden bei 40 °C gerührt wurde. Es wurden 1.030 Gewichtsteile des Acrylesters von TEGO®-Diol BD 1000 mit einer Hydroxylzahl von 19 mg KOH/g erhalten, was einem Umsatz von 80% entsprach.

1c)

[0088] In einem Rundkolben wurden 30 g TEGO®-Diol BD 1000, 34,4 g Methylacrylat, 100 ml Cyclopantan, 7 mg 4-Methoxyphenol und 1,5 g Novozym 435 miteinander vermischt. Die resultierende Mischung wurde während acht Stunden und Rückfluss erhitzt (55 bis 60 °C). Die vom Rückflusskühler zurück tropfende Flüssigkeit wurde über 20 g Molekularsieb 5 Angstrom geleitet. Anschließend wurde vom immobilisierten Enzym abfiltriert, und das überschüssige Methylacrylat und das Cyclopantan wurden durch Vakuumdestillation bei 40 °C aus dem Filtrat entfernt. Der zurückbleibende Acrylester von TEGO®-Diol BD 1000 wies eine Hydroxylzahl von 3 mg KOH/g auf, was einem Umsatz von 95% entsprach.

[0089] Beispiele 2a und 2b

Die Herstellung eines mit UV-Strahlung und thermisch härtbaren Dual-Cure-Klarlacks und einer farbgebenden Mehrschichtlackierung hieraus

[0090] Für die Herstellung des Dual-Cure-Klarlacks wurde zunächst ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz hergestellt. Dazu wurden in einem für die Polymerisation geeigneten Stahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler und Ölheizung, 810 Gewichtsteile Solventnaphtha® vorgelegt und auf die Polymerisationstemperatur von 140 °C aufgeheizt. Anschließend wurde während 4,75 Stunden eine Mischung aus 148,2 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 111 Gewichtsteilen Solventnaphtha® zudosiert. 15 Minuten

nach Beginn des Zulaufs der Initiatormischung wurde während 4 Stunden eine Mischung aus 185 Gewichtsteilen Styrol, 862 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 500 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 278 Gewichtsteilen Hydroxybutylacrylat und 28 Gewichtsteilen Acrylsäure zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die Lösung mit weiterem Solventnaphtha® auf einen Festkörpergehalte von 65 Gew.-% eingestellt. Das Polyacrylatharz wies eine Hydroxylzahl von 175 mg KOH/g auf.

[0091] Es wurde ein Stammlack aus 35 Gewichtsteilen des hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylats, 30 Gewichtsteilen des Esters des Beispiels 1, 2,9 Gewichtsteilen einer Aerosil®-Paste, 1 Gewichtsteil Irgacure® (handelsüblicher Photoinitiator), 0,5 Gewichtsteilen Lucirin® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft), 0,8 Gewichtsteilen Byk® 358 (handelsübliches Lackadditiv der Firma Byk Chemie), 1 Gewichtsteil Tinuvin® 292 und 1 Gewichtsteil Tinuvin® 400 (beides handelsübliche Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals) sowie 22,8 Gewichtsteilen Butylacetat hergestellt.

[0092] Außerdem wurde eine Härterlösung aus 64 Gewichtsteilen Isocyanatoacrylat Roskydal® UA VPLS 2337 (Basis: Trimeres von Hexamethylendiisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%), 16 Gewichtsteilen Isocyanatoacrylat Roskydal UA VP FWO 303-77 (Basis: Trimeres von Isophorondiisocyanat, 70,5 %ig in Butylacetat, Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%;) und 11,5 Gewichtsteilen Desmodur® N 3300 (Isocyanat auf Basis des Trimeren von Hexamethylendiisocyanat) (alle drei Produkte von der Firma Bayer AG) sowie 8 Gewichtsteilen Butylacetat hergestellt.

[0093] Stammlack und Härter wurden im Gewichtsverhältnis von 95 : 36,5 gemischt, wodurch der Dual-Cure-Klarlack resultierte.

[0094] Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschiedenen und während 20 Minuten bei 170 °C eingebrannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierende Füllerschicht wurde während 30 Minuten bei 90 °C eingebrannt, so dass eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG in einer Schichtdicke appliziert, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke von 12 bis 15 µm resultierte, wonach die resultierende Wasserbasislackschicht während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet wurde. Anschließend wurde der Dual-Cure-Klarlack in einer Schichtdicke in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke von 40 bis 45 µm resultierte.

[0095] Die Härtung der Wasserbasislackschicht unter Klarlackschicht erfolgte bei

- Beispiel 2a während 5 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 1.500 mJ/cm², und abschließend während 17 Minuten bei 140 °C und bei
- Beispiel 2b während 5 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 3.000 mJ/cm², und abschließend während 17 Minuten bei 140 °C.

[0096] Die Mehrschichtlackierung war sehr brillant und wies einen Glanz (20°) nach DIN 67530 von 89,7 (Beispiel 2a) und 92,3 (Beispiel 2b) auf. Der Haze lag bei 10,1 (Beispiel 2a) und 11,3 (Beispiel 2b).

[0097] Die Haftungseigenschaften wurden im Gitterschnitttest mit Tesabandabriß nach D1N ISO 2409 bestimmt. Bei Beispiel 2a ergab sich eine Note von GTO, bei Beispiel 2b eine Note GT3.

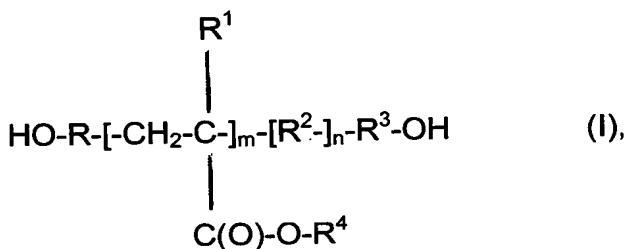
[0098] Der Verlauf der Klarlackierungen wurde mit dem Messgerät der Firma Byk/Gardner- "Wave scan plus" gemessen. Die Klarlackierung des Beispiels 2a ergab die folgenden Werte: longwave waagrecht: 1,8; shortwave waagrecht: 8,5; und die Klarlackierung des Beispiels 4b die Werte: longwave waagrecht: 1,2; shortwave waagrecht: 7,4.

[0099] Somit wiesen die Klarlackierungen ein ausgezeichnetes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil auf.

Patentansprüche

1. Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, herstellbar, indem man mindestens ein alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiol mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Ester einer Carbonsäure, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, in der Gegenwart mindestens eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms und/oder Organismus umsetzt.

2. Ester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiol aus der Gruppe der alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiele der allgemeinen Formel I:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

m ganze Zahl von 4 bis 30;

n ganze Zahl von 1 bis 30

R zweibindiger, verknüpfender organischer Rest;

R¹ Wasserstoffatom oder einbindiger organischer Rest;

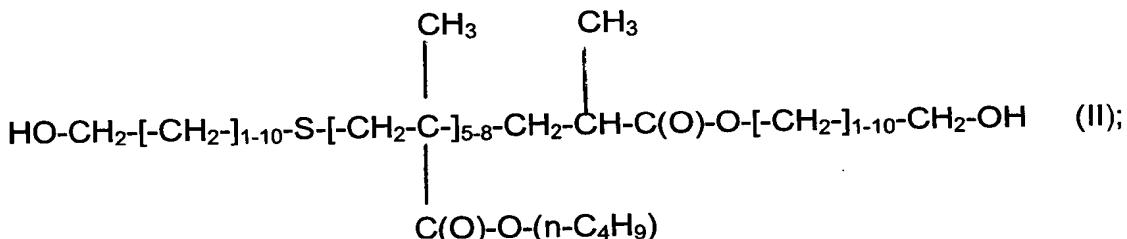
R² Rest, abgeleitet von mindestens einem olefinisch ungesättigten, mit Acrylaten und Methacrylaten copolymerisierbaren Monomeren;

R³ zweibindiger, verknüpfender organischer Rest;

R⁴ Wasserstoffatom oder einen einbindiger organischer Rest;

ausgewählt ist.

3. Ester nach Anspnach 2, dadurch gekennzeichnet, dass das alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiol I aus der Gruppe der alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiele der allgemeinen Formel II:



ausgewählt ist.

4. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzym aus der Gruppe der Hydrolasen [EC 3.x.x.x] ausgewählt ist.

5. Polyester Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen [EC 3.x.x.x] Esterasen [EC 3.1.x.x] und Proteasen [EC 3.4.x.x] sind.

6. Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen Carboxyl Ester Hydrolasen [EC 3.1.1.x] sind.

7. Polyester nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen Lipasen sind.

8. Polyester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Lipasen aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. oder Schweinepankreas gewinnbar sind.

9. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Organismen natürlich vorkommende oder gentechnisch veränderte Mikroorganismen, einzellige Lebewesen oder Zellen sind, die mindestens eine die Umesterung oder Veresterung katalysierende Enzym umfassen.

10. Polyester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Organismen aus der Gruppe, bestehend aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. und Zellen aus Schweinepankreas, ausgewählt sind.

11. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält.

12. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung

aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder -Dreifachbindung ist.

13. Ester nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff Kohlenstoff Doppelbindung ist.

14. Ester nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in Gruppen der allgemeinen Formel III:



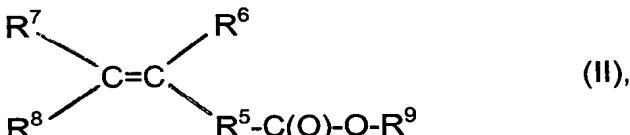
worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R^5 Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom einer Carbonyloxygruppe und verküpfender organischer Rest; und

R^6 , R^7 und R^8 Wasserstoffatom und organischer Rest;

wobei mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 cyclisch miteinander verknüpft sein können; enthalten ist.

15. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäuren und Carbonsäureester aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel IV:



worin die Variablen R , R^1 , R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R^4 ein Wasserstoffatom oder einen einbindigen organischen Rest steht; ausgewählt sind.

16. Ester nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure Acrylsäure und der Carbonsäureester aus der Gruppe, bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, ausgewählt ist.

17. Verfahren zur Herstellung eines Esters gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 durch Umsetzung mindestens eines alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiols mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Ester einer Carbonsäure, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, in der Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierendes Enzym und/oder mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierender Organismus ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Veresterung resultierende Wasser oder die bei der Umesterung resultierenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen bei oder unmittelbar nach der Bildung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

19. Verwendung der Ester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18 hergestellten Ester als mit aktinischer Strahlung härtbare oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten, und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien verwendet werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

DERWENT-ACC-NO: 2004-636585

DERWENT-WEEK: 200734

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New esters, used for radiation- or dual-cure coating, adhesive, sealant, molding or film, are obtained from poly(meth)acrylate-diol and carboxylic acid or ester with radiation-activated group, using enzyme or organism as catalyst

INVENTOR: DEUTRICH S; HAERING D ; HAUER B ; JOOST K ; MEISENBURG U ; NEUMANN G D ; RINK H

PATENT-ASSIGNEE: BASF AG[BADI] , BASF COATINGS AG [BADI]

PRIORITY-DATA: 2003DE-1005076 (February 7, 2003)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 10305076 A1	August 26, 2004	DE
DE 10305076 A8	July 7, 2005	DE
DE 10305076 B4	May 16, 2007	DE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 10305076A1	N/A	2003DE- 1005076	February 7, 2003
DE 10305076B4	N/A	2003DE- 1005076	February 7, 2003

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C12P7/62 20060101
CIPS	C08F8/14 20060101
CIPS	C08F8/14 20060101
CIPS	C12P11/00 20060101
CIPS	C12P7/62 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10305076 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - New esters (A) of alpha,omega-poly(meth) acrylate-diols (B) with carboxylic acids (C), containing group(s) that can be activated with actinic radiation, are obtained by reacting compound(s) (B) with acid(s) (C) or (C) ester(s), having bond(s) that can be activated with actinic radiation, in the presence of enzyme(s) and/or organisms(s) catalyzing ester exchange or esterification.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also

included for preparation of (A) in this way.

USE - Esters (A) are used as or in the production of masses that can be cured with actinic radiation or thermally and with actinic radiation (all claimed). The curable masses are used as coatings, adhesives or sealants, for producing coatings, lacquers, adhesives and seals and for producing moldings and self-supporting films (all claimed). The coatings, adhesives and sealants are useful on permanent substrates such as vehicles (including aircraft, ships, trains and muscle-powered and motorized vehicles, buildings and parts (interior and exterior), hollow glassware, coils, containers, packaging, small parts (nuts, screws, wheel caps), optical, electrotechnical and mechanical parts (e.g. electric motor windings) and white goods (domestic appliances, boilers and radiators).

ADVANTAGE - Linear poly(meth)acrylates with 2 terminal groups activated by actinic radiation are often prepared by reacting poly(meth)acrylate diols with diisocyanates and then with e.g. hydroxyalkyl acrylates. However, the process is costly and using diisocyanates requires safety precautions, whilst the products are often too viscous for use in high solids compositions. The present process avoids the drawbacks of existing methods, is safe and avoids the use of isocyanates. It does not damage the diol, especially by eliminating ester groups, and gives new esters (A) with preferred low viscosity, suitable for use in high-solids curable compositions.

EQUIVALENT-ABSTRACTS :

BIOTECHNOLOGY

Preferred Catalysts: The enzyme is selected from the groups of hydrolases (EC 3.x.x.x), preferably esterases (EC 3.1.x.x) and proteases (EC 3.4.x.x), especially carboxylic ester hydrolases (EC 3.1.1.x), more especially lipases. The organisms may be naturally occurring or genetically-modified microorganisms, unicellular organisms or cells with enzyme(s) catalyzing ester exchange or esterification. Preferred organisms and sources from which the lipases can be recovered are *Achromobacter* sp., *Aspergillus* sp., *Burholderia* sp., *Candida* sp., *Mucor* sp., *Penicillium* sp., *Pseudomonas* sp., *Rhizopus* sp., *Thermomyces* sp. or pig pancreas.

POLYMERS

Preferred Educts: The diols (B) are of formula (I), especially of formula (II):

m = 4-30;

n = 1-30;

R, R₃ = divalent, linking organic groups;

R₁, R₄ = H or a monovalent organic group;

R₂ = a group derived from olefinically unsaturated monomer(s) capable of polymerization with acrylates and methacrylates.

The carboxylic acid or ester contains one bond that can be activated by actinic radiation, preferably a carbon-carbon triple bond and/or

especially double bond, more especially in groups of formula (III) or (IV):

R5 = a linking organic group or preferably bonding electron pair between the olefinic C atoms and the C atom of a carbonyloxy group;

R6, R7, R8 = H or an organic group; or

2 or more of R5, R6, R7, R8 = a cyclic group;

R9 = H or a monovalent organic group.

Preferred acids and esters of acrylic acid and methyl, ethyl, n-butyl and 2-ethylhexyl acrylates.

Preferred Preparation: The water resulting from esterification or hydroxyl compound from ester exchange is removed from the reaction mixture when or immediately after it is formed.

150 parts weight (pw) TEGO-Diol BD 1000 (RTM; alpha,omega-poly(meth)acrylate diol), 258.3 pw methyl acrylate, 0.052 pw 4-methoxyphenol, 7.5 pw Novozym 435 (RTM; lipase) and 22.5 pw molecular sieve 5 Angstrom were mixed ad stirred at 40 degreesC for 48 hours. Then the molecular sieve and immobilized enzyme were filtered off and washed with a little methyl acrylate. Excess methyl acrylate was removed by vacuum distillation at 40 degreesC. The remaining acrylic ester (A.1) had a hydroxyl (OH) number of 27 mg KOH/g, corresponding to 76% conversion.

TITLE-TERMS: NEW RADIATE DUAL CURE COATING
ADHESIVE SEAL MOULD FILM OBTAIN POLY
METHO ACRYLATE DIOL CARBOXYLIC ACID
ESTER ACTIVATE GROUP ENZYME ORGANISM
CATALYST

DERWENT-CLASS: A14 A23 D16 G02 G03

CPI-CODES: A10-E01; A12-A05B1; A12-B01E; A12-R08;
D05-A02A; D05-H08; G02-A02C; G03-
B02D1; G04-B02;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
2004 ; G0260*R G0022
D01 D12 D10 D26 D51
D53 D60 D63 F36 F35
F89 F41 D58; G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D91 F41
F89 R00745 63397;
G0351 G0340 G0339
G0260 G0022 D01 D11
D10 D12 D26 D51 D53
D58 D63 D87 F41 F89
R01130 8433; G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D84 F41
F89 R00642 404; G0282
G0271 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53
D58 D60 D83 F36 F35
R00446 1911; H0000;
H0011*R; H0419 H0362;
M9999 M2153*R; M9999
M2186; M9999 M2324;

S9999 S1285*R; M9999
M2073; K9790*R;
K9847*R K9790; P0088;
P0099;

Polymer Index [1.2]
2004 ; G0260*R G0022
D01 D12 D10 D26 D51
D53 D60 D63 F36 F35
F89 F41 D58; G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D91 F41
F89 R00745 63397;
G0351 G0340 G0339
G0260 G0022 D01 D11
D10 D12 D26 D51 D53
D58 D63 D87 F41 F89
R01130 8433; G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D84 F41
F89 R00642 404; G0282
G0271 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53
D58 D60 D83 F36 F35
R00446 1911; G0022*R
D01 D51 D53 D12*R D10
D13*R D18*R D22*R D58
D59 D60 D61*R D63
F35*R F41*R; H0011*R;
H0419 H0362; M9999
M2153*R; M9999 M2186;
M9999 M2324; S9999
S1285*R; M9999 M2073;
K9790*R; K9847*R
K9790; P0088;

Polymer Index [1.3]
2004 ; ND03; ND04;
Q9999 Q7669; Q9999
Q7114*R; N9999
N6177*R; B9999
B3554*R; B9999 B4488
B4466; Q9999 Q6644*R;
K9905; Q9999 Q9007;
B9999 B4988*R B4977
B4740; K9790*R;
K9847*R K9790; Q9999
Q8366*R; Q9999
Q8264*R; Q9999 Q9223
Q9212; Q9999 Q9234
Q9212; Q9999 Q9290
Q9212; Q9999 Q6826*R;
Q9999 Q8399*R Q8366;
Q9999 Q7443 Q7421
Q7330; B9999 B5094
B4977 B4740; K9529
K9483; K9676*R;

Polymer Index [1.4]
2004 ; C999 C044 C000;
C999 C271;

Polymer Index [2.1]
2004 ; H0237*R; M9999
M2299; M9999 M2835;
M9999 M2186; M9999
M2324; H0419 H0362;
S9999 S1285*R; M9999
M2073; K9790*R;
K9847*R K9790;

Polymer Index [2.2]
2004 ; ND03; ND04;

Q9999 Q7669; Q9999
Q7114*R; N9999
N6177*R; B9999
B3554*R; B9999 B4488
B4466; Q9999 Q6644*R;
K9905; Q9999 Q9007;
B9999 B4988*R B4977
B4740; K9790*R;
K9847*R K9790; Q9999
Q8366*R; Q9999
Q8264*R; Q9999 Q9223
Q9212; Q9999 Q9234
Q9212; Q9999 Q9290
Q9212; Q9999 Q6826*R;
Q9999 Q8399*R Q8366;
Q9999 Q7443 Q7421
Q7330; B9999 B5094
B4977 B4740; K9529
K9483; K9676*R;

Polymer Index [2.3]
2004 ; S* 6A; H0157;

Polymer Index [2.4]
2004 ; C999 C044 C000;
C999 C271;

Polymer Index [3.1]
2004 ; G0260*R G0022
D01 D12 D10 D26 D51
D53 D60 D63 F36 F35
F89 F41 D58; G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D91 F41
F89 R00745 63397;
G0351 G0340 G0339

G0260 G0022 D01 D11
D10 D12 D26 D51 D53
D58 D63 D87 F41 F89
R01130 8433; G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D84 F41
F89 R00642 404; G0282
G0271 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53
D58 D60 D83 F36 F35
R00446 1911; H0000;
H0011*R; M9999 M2299;
P0088; P0099;

Polymer Index [3.2]
2004 ; ND03; ND04;
Q9999 Q7669; Q9999
Q7114*R; N9999
N6177*R; B9999
B3554*R; B9999 B4488
B4466; Q9999 Q6644*R;
K9905; Q9999 Q9007;
B9999 B4988*R B4977
B4740; K9790*R;
K9847*R K9790; Q9999
Q8366*R; Q9999
Q8264*R; Q9999 Q9223
Q9212; Q9999 Q9234
Q9212; Q9999 Q9290
Q9212; Q9999 Q6826*R;
Q9999 Q8399*R Q8366;
Q9999 Q7443 Q7421
Q7330; B9999 B5094
B4977 B4740; K9529
K9483; K9676*R;

Polymer Index [3.3]
2004 ; G0340 G0339
G0260 G0022 D01 D11
D10 D12 D26 D51 D53
D58 D63 D84 F41 F89
R00642 404; H0226;

Polymer Index [3.4]
2004 ; C999 C044 C000;
C999 C271;

Polymer Index [3.5]
2004 ; D01 D11 D10 D19
D18 D31 D50 D76 D87
F31 F30 F34 R01173
789; C999 C191; C999
C293;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2004-228903

[Description of DE10305076](#)[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ester von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen mit Carbonsäuren, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen. In addition the present invention concerns a new method to the production of esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen with carboxylic acids, contained groups activatable with actinic radiation. The moreover one the present invention concerns the use of the new esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen than new, with actinic radiation hardenable dimensions or to their production. The moreover the present invention concerns the use new dimensions than coating materials, adhesives, sealing compositions for the production of coating layers, lacquer finishes, layers of adhesive and seals as well as for the production of shaped parts and cantilevered films, hardenable with actinic radiation.

[0002] Linear Poly (meth) of acrylates, which become two terminal group of contained activatable with actinic radiation, frequently for the production used by dimensions hardenable with actinic radiation. Known masses become this Poly (meth) of acrylates by the conversion of linear Poly (meth) acrylatdiolen with diisocyanates and the subsequent conversion of the reaction products with for example hydroxyalkyl acrylates prepared. Dieses Herstellverfahren ist aber teuer und wegen der Verwendung von Diisocyanaten sicherheitstechnisch aufwendig. In addition the resulting products exhibit frequently an high viscosity, so that they do not come for the production of hardenable compositions of an high solid content into considerations.

[0003] The conventional acidic esterification of linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen with (Meth) acrylic acid is not possible, because acrylatdiolen cleaved thereby the ester linkages become into the alpha, omega Poly (meth). Instead isocyanate-functional acrylates must become to the linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiole added or have it the linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiole in a two-stage method first with polyisocyanates and the subsequent resulting products with hydroxyalkyl acrylates convert (see. the European patent application EP 1,132,414 A1). The use from isocyanatgruppenhaltigen connections is meanwhile from disadvantage.

[0004] From the European patent application EP 0,999,299 A1 is the production of (Meth) acrylic acid esters of Polyoxyalkylenen by esterification of acrylic acid and/or methacrylic acid or transesterification of (Meth) acrylic acid esters with Polyoxyalkylenglykolen in presence the transesterification or esterification of catalyzing enzyme known.

[0005] From the European patent application EP 0,999,230 A1 is the production of (Meth) acrylic acid esters of hydroxyfunktionellen siloxanes and/or polyoxyalkylenmodifizierten siloxanes by esterification of acrylic acid and/or methacrylic acid or transesterification of (Meth) acrylic acid esters with hydroxyfunktionellen siloxanes and/or polyoxyalkylenmodifizierten siloxanes in presence the transesterification or esterification of catalyzing enzyme known.

[0006] From the European patent application EP 1,035,153 A1 is the production of (Meth) acrylic acid esters of groups of carbonates contained siloxanes modified with linear polyesters by esterification of acrylic acid and/or methacrylic acid or transesterification of (Meth) acrylic acid esters with groups of carbonates contained siloxanes modified with linear polyesters and/or polyoxyalkylenmodifizierten siloxanes in presence the transesterification or esterification of catalyzing enzyme known.

[0007] From the article of Th. Laiot, M. Brigodiot and E. Marechal in Polymer Bulletin, Band 26, Seiten 55 bis 62, 1991, ist die lipozymkatalysierte Umesterung von Oligo(methylacrylaten) mit Allylalkohol bekannt. Only the terminal ester groups are converted.

[0008] Whether and - if - to what extent these reactions acrylatdiolen themselves on the production of esters of alpha, omega Poly (meth) with carboxylic acids, which leave activatable groups of contained, transferred with actinic radiation, is not known.

[0009] The present invention was the basis thus the object, new esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen with carboxylic acids, contained at least one with actinic radiation activatable group to find which the disadvantages of the state of the art do not exhibit any longer longer, but with the help of a careful and safety-relevant an advantageous process without the use of diisocyanates to manufacture leaves itself, whereby it with the new method to no damage, in particular no cracking of the ester groups into the alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen come. In addition the new esters the alpha, omega Poly (meth) are to exhibit a acrylatdiole favourably low viscosity.

[0010] The new esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen themselves are as with actinic radiation hardenable compositions or for their production are in particular suitable. New dimensions hardenable with actinic radiation are an high solid content to exhibit and particularly as coating materials, adhesives and sealing compositions for the production of coatings, lacquer finishes, layers of adhesive and seals as well as for the production of shaped parts and free basic films the suitable be.

[0011] Accordingly the new esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen found activatable group, with carboxylic acids, contained at least one with actinic radiation producible, by converting at least one alpha, omega Poly (meth) acrylatdiol with at least a carboxylic acid or at least an ester of a carboxylic acid, contained at least with actinic radiation activatable a linkage, in the present at least the transesterification or esterification of catalyzing enzyme and/or organism.

[0012] In the following the new esters of alpha, omega Poly (meth) become acrylatdiolen with carboxylic acids, contained at least one with actinic radiation activatable group, as ?inventive esters? referred.

[0013] In addition the new method to the production of esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen with carboxylic

acids, contained at least one with actinic radiation activatable group, by conversion at least alpha, omega Poly (meth) acrylatdiols with at least a carboxylic acid or at least an ester of a carboxylic acid, contained at least one with actinic radiation activatable linkage, in the presence of a catalyst, whereby the catalyst is at least the transesterification or esterification catalyzing enzyme and/or at least the transesterification or esterification catalyzing organism, found.

[0014] In the following the new method becomes the production of esters of alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen with carboxylic acids, contained at least one with actinic radiation activatable group, as ?invention process? referred.

[0015] Further invention articles come out from the description.

[0016] Regarding the state of the art it was surprising and for the artisan not foreseeable that the object, which the present invention at the basis, with the help of which inventive ester and the invention process dissolved could become.

[0017] In particular the inventive esters did not exhibit damage, in particular no molecular weight dismantling and/or a cracking of ester groups, conditional by the manufacture procedure.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren lieferte die erfindungsgemäßen Ester in besonders schonender und sicherheitstechnisch besonders vorteilhafter Weise. It came to no damage, in particular no molecular weight dismantling and/or a cracking of ester groups. In addition the characteristic profile of the inventive esters excellent required for the respective use could be reproduced with the help of the invention process.

[0019] The inventive esters were suitable excellent as with actinic radiation dimensions hardenable in particular or for their production. New dimensions hardenable with actinic radiation were particularly as coating materials, adhesives and sealing compositions for the production of coatings, lacquer finishes, layers of adhesive and seals as well as for the production of shaped parts and free basic films the suitable.

[0020] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien wiesen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf.

[0021] The inventive esters are esters of oligomeren or polymere, linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiolen.

[0022] Preferably linear alpha, omega Poly (meth) are used acrylatdiele of the general formula I:
EMI 5.1

[0023] In der allgemeinen Formel I steht der Index m für eine ganze Zahl von 4 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20, bevorzugt 4 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 10 und insbesondere 5 bis 8. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 15, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 5.

[0024] The variable R stands for preferably selected from the group, existing from alkyl, Cycloalkylen and/or arylene groups contained or from this existing remainders for a zweibindigen, linking organic remainder. Good suitable alkylene groups a contained carbon atom or 2 to 10 carbon atoms. Good suitable Cycloalkylengruppen contained 4 to 10, in particular 6, carbon atoms. Good suitable arylene groups contained 6 to 10, in particular six, carbon atoms. In particular alkylene groups are used. Vorzugsweise enthalten die Reste R mindestens ein, insbesondere ein, Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Schwefelatomen, insbesondere Schwefelatomen.

[0025] Die Variable R< 1> preferably selected from the group, existing from alkyl, Cycloalkyl and aryl groups stands for contained or from this existing remainders for an hydrogen atom or a einbindigen organic remainder. Preferably the remainders are R< 1> Alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms. Preferred one is used group of methyls.

[0026] The variable R< 2> leads itself off from at least one, in particular one, olefinic insatiated, with acrylates and Methacrylates copolymerizable monomers.

[0027] The variable R< 3> preferably selected from the group, existing from alkyl, Cycloalkylen and/or arylene groups stands for contained or from this existing remainders for a zweibindigen, linking organic remainder. Good suitable alkylene groups a contained carbon atom or 2 to 10 carbon atoms. Good suitable Cycloalkylengruppen contained 4 to 10, in particular 6, carbon atoms. Good suitable arylene groups contained 6 to 10, in particular 6, carbon atoms. In particular alkylene groups are used. The preferably contained remainders of R< 3> no heteroatoms.

[0028] Die Variable R< 4> preferably selected from the group, existing from alkyl, Cycloalkyl and aryl groups stands for contained or from this existing remainders for an hydrogen atom or a einbindigen organic remainder. Preferably the remainders are R< 4> Alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms. Preferred ones become methyl, ethyl, Propyl, Isopropyl, n, seconds. - and third. - Butyl, n-Hexyl and 2-Ethylhexylgruppen uses.

▲ top
[0029] Particularly favourable linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiele of the general formula I are such the general formula II:
EMI 7.1

[0030] Known masses know the linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiele, as of E. Esselborn, F. Fock and A. Knebelkamp in the article ?block Copolymers and Telechelic Oligomers by end to Group Reaction OF of polymethacrylate?, in Macromolecular symposium, band 102, pages 91 to 98, 1996, described, prepared become.

[0031] The linear alpha, omega Poly (meth) acrylatdiele are commercial products and become for example from the company Tego chemistry service under the trade mark TEGO (R) - diol sold.

[0032] The inventive esters contained two terminal groups activatable with actinic radiation.

[0033] In the framework of the present invention by actinic radiation electromagnetic radiation is understood, like close infra-red (NIR), visible light, ultra-violet radiation, X-radiation and gamma radiation, in particular ultra-violet radiation, and corpuscular radiation, like electron radiation, proton radiation, alpha radiation and neutron radiation, in particular electron radiation.

[0034] Those the groups activatable with actinic radiation are over Carboxyloxygruppen - C (O) - o, from which with actinic radiation activatable groups seen, with of the linear alpha, links omega Poly (meth) acrylatdiolen derived remainders.

[0035] Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung. By this a linkage is understood, which becomes reactive when illuminating with actinic radiation and is received with other activated linkages of its kind polymerization reactions and/or crosslinking reactions, which run off after radical and/or ionischen mechanisms. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifach-Bindungen.

From these the carbon carbon double bonds are favourable and - triple bonds and inventive preferred are therefore used. The carbon carbon double bonds are particularly favourable, why they are used particularly preferred. The shortness they

become more half in the following as ?double bonds? referred.

[0036] Preferably the double bonds are in groups of the general formula III contained:
EMI8.1

[0037] In the general formula III the variables have the subsequent importance: R<5> Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom einer Carboxyloxygruppe und verküpfernder organischer Rest, vorzugsweise Bindungselektronenpaar; and
R<6> , R<7> und R<8> Wasserstoffatom und organischer Rest;

whereby at least two of the remainders of R<5> , R<6> , R<7> and R<8> cyclic to be linked with one another can.

[0038] Beispiele geeigneter verküpfernder organischer Reste R<5> contained alkyl, Cycloalkylen and/or arylene groups or they consist of these. Good suitable alkyne groups contained a carbon atom or 2 to 6 carbon atoms, good one suitable Cycloalkylengruppen contained 4 to 10, in particular 6, carbon atoms. Gut geeignete Arylengruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome.

[0039] Beispiele geeigneter organischer Reste R<6> , R<7> und R<8> enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arlgruppen oder sie bestehen aus diesen. Good suitable alkyl groups contained a carbon atom or 2 to 6 carbon atoms. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 to 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Good suitable aryl groups contained 6 to 10, in particular 6, carbon atoms.

[0040] The organic R<5> , R<6> , R<7> and R<8> can substituted or unsubstituted be. The substituents may not disturb however the lead-through of the invention process and/or inhibitieren the activation of the groups with actinic radiation. Vorzugsweise sind sie organischen Reste R<5> , R<6> , R<7> and R<8> unsubstituted.

[0041] Examples for particularly good suitable groups of the general formula III are Vinyl, 1-Methylvinyl, 1-Ethylvinyl, Propen-1-yl, Styryl, Cyclohexenyl, Endomethylencyclohexyl, Norbornenyl and Dicyclopentadienylgruppen, in particular vinyl groups.

[0042] Therefore it concerns at the particularly preferred groups activatable with actinic radiation (Meth) acrylate, Ethacrylat, Crotonat, Cinnamat, Cyclohexencarboxylat, Endomethylencyclohexancarboxylat, Norbornencarboxylat and Dicyclopentadiencarboxylatgruppen, in particular however (Meth) acrylate groups, particular acrylate groups.

[0043] The inventive esters are producible by the invention process.

[0044] With the invention process at least, in particular, linear alpha, omega Poly (meth) is converted acrylatdiol with at least one, in particular one, carboxylic acid or at least one, in particular one, ester of a carboxylic acid, those at least one, in particular one, that managing described linkages contained activatable with actinic radiation.

[0045] For the inventive esters as well as for the invention process it is substantial that the conversion in the present at least one, in particular one, enzyme, which catalyze the transesterification or esterification and/or at least one, in particular an organism, which catalyzes the transesterification or esterification, when catalyst becomes conducted.

[0046] As enzymes become hydrolase [EC 3.x.x.x], in particular Esterasen [EC 3.1.x.x.] and proteases [EC 3.4.x.x], used. Preferred ones are the carboxyl ester hydrolase [EC 3.1.1.x]. Particularly preferred becomes Lipasen as hydrolase used. in particular Lipasen become from Achromobacter frame, aspergillus frame, Burholderia frame, Candida frame, Mucor frame, Penicillium frame, Pseudomonas frame, Rhizopus frame, Thermomyces frame. or Schweinepankreas uses. The enzymes and their functions become for example in Römpf on-line ones, 2002, ?hydrolase?, ?Lipasen? and ? proteases?, described. They can be mobilized or immobilized.

[0047] As organisms come all natural occurring or genetically altered microorganisms, unicellular organisms or cells into consideration, those the transesterification or esterification by means of a hydrolase [EC 3.x.x.x], a preferred Esterase [EC 3.1.x.x.] or protease [EC 3.4.x.x], particularly preferred carboxyl esters hydrolase [EC 3.1.1.x] and in particular a Lipase catalyze. There is more insertable all the artisan known organisms, which contain hydrolase. Preferred ones become organisms used, which cover Lipasen as hydrolase. In particular Achromobacter frame, aspergillus frame, Burholderia frame, Candida frame, Mucor frame, Penicillium frame, Pseudomonas frame, Rhizopus frame, Thermomyces frame find. and cells from Schweinepankreas use. It can concern around the unchanged organisms themselves or genetically altered organisms, which originally do not only exhibit the enzymes or only insufficiently strongly exprimieren and after change a sufficient high enzyme activity and productivity. Furthermore the organisms can become by the genetic change in the reaction conditions and/or cultivation conditions adapted.

[0048] The used quantity of the enzyme and/or the organism can vary broad and depends on the requirements of the individual case, in particular after the reactivity of the starting products and the catalytic efficacy and selectivity of the enzyme and/or. Organism and the selected conditions.

[0049] Vorzugsweise wird das Enzym in einer Menge von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 16, besonders bevorzugt 0,2 bis 14, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 12 insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0050] The most different carboxylic acids or carboxylic acid ester can become with the invention process used. Wesentlich ist, dass diese Verbindungen mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten. Vorzugsweise werden die Carbonsäuren oder Carbonsäureester aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel IV:

EMI12.1

woin die Variablen R<5> , R<6> , R<7> and R<8> those managing indicated importance have and the variable R<9> für ein Wasserstoffatom oder einen einbindigen organischen Rest steht; selected.

[0051] Bevorzugt enthält der einbindige organische Rest R<9> mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenfreien oder sekundäre und/oder tertiäre Hydroxylgruppen enthaltenden Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten oder er besteht hieraus.

[0052] Beispiele geeigneter Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sind die vorstehend beschriebenen. Preferred ones become alkyl moieties R<9> eingesetzt. Particularly preferred is the alkyl moiety R<9> a methyl remainder, an ethyl remainder, a Propylrest, a Butylrest or a 2-Ethylhexylrest, in particular a methyl remainder.

[0053] Preferably the carboxylic acids become from the group, existing from acrylic acid, methacrylic acid, Ethacrylsäure, crotonic acid, cinnamic acid, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure and Dicyclopentadiencarbonsäure, in particular acrylic acid, selected.

[0054] Preferably the carboxylic acid esters become from the group, existing from esters of the acrylic acid, methacrylic acid, Ethacrylsäure, crotonic acid, cinnamic acid, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure and Dicyclopentadiencarbonsäure, in particular the acrylic acid, selected.

[0055] In particular the carboxylic acid is acrylic acid, and the carboxylic acid ester becomes from the group, existing from methyl acrylate, Ethylacrylat, n-butyl acrylate and 2-Ethylhexylacrylat, in particular methyl acrylate, selected.

[0056] Das Mengenverhältnis von alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiolen zu den Carbonsäureestern kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Molekulargewicht der alpha,omega-Poly(meth)acrylatdiole. Der Fachmann kann daher die jeweils geeigneten Mengenverhältnisse anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einiger orientierender Versuche leicht ermitteln.

[0057] The conversions after the invention process can become in a single-phase or multi-phase, aqueous and/or organic reaction medium conducted. The starting products dissolved, suspended or emulsified can be present. The conversions can become with or without solvent additive conducted. Preferably solvents are used, which are inert concerning the conversions. Preferred ones become usual and known organic, in particular aprotic nonpolar solvents used. Ausserdem kann ein Überschuss an Carbonsäuren oder Carbonsäureestern als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die Umsetzungen in Substanz, d. h. in Abwesenheit von organischen Lösemitteln oder in der Gegenwart geringer Mengen durchgeführt.

[0058] The invention process can become with different temperatures conducted. The selection of the temperature range depends on the requirements of the individual case, in particular after the reactivity of the starting products and their thermal stability as well as after the catalytic efficacy and selectivity of the enzyme and/or the organism and their thermal stability. Vorzugsweise wird das erfundungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 75 und insbesondere 20 bis 70[deg.]C durchgeführt.

[0059] Also the duration of the conversions can vary broad and depends likewise on the requirements of the individual case, in particular after the reactivity of the starting products and the catalytic efficacy and selectivity of the enzyme and/or the organism. Preferably the time is appropriate with an hour to a week, preferred two hours to five days, particularly preferred three hours to four days and in particular four hours to three days.

[0060] Das erfundungsgemäße Verfahren kann in Batch-Fahrweise, bei der alle Ausgangsprodukte in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt werden, oder in Semibatch-Fahrweise, bei der einzelne oder alle Ausgangsprodukte im Verlauf der Umsetzung zum Reaktionsmedium zudosiert werden, durchgeführt werden. Bei der Umsetzung gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren bildet sich Wasser oder mindestens eine, insbesondere eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. It is advisable to remove the water or the hydroxylgruppenhaltige connection during or immediately after the formation from the reaction mixtures. Dabei können alle üblichen und bekannten Methoden, wie beispielsweise Vakuumdestillation oder azeotrope Destillation, Pervaporation oder Durchleiten von Inertgasen, angewandt werden. It participates substantial that the starting products, which do not become catalysts and the final products thermal damaged. Es können den Reaktionsgemischen auch Stoffe zugesetzt werden, die hydroxylgruppenhaltige Verbindungen absorbieren. Diese Stoffe dürfen allerdings nicht das erfundungsgemäße Verfahren stören, indem sie beispielsweise die katalytische Wirksamkeit des Enzyms und/oder des Mikroorganismus verringern und/oder eine eigene katalytische Wirksamkeit entfalten. Examples of suitable absorbent fabrics are molecular sieves with corresponding Porengrößen (see. also Römpf on-line ones, 2002, ?molecular sieves? and ?zeolites?).

[0061] Die resultierenden erfundungsgemäßen Ester können den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden. In addition they can become from the reaction mixtures as materials insulated or become direct in solution used. Preferably they are used as new with actinic radiation hardenable compositions or to their production. Im Folgenden werden die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen als "erfundungsgemäße Massen" bezeichnet.

[0062] Inventive dimensions can all usual and known components with actinic radiation of hardenable dimensions contained, how additional radiate-hardenable binders, which are different from the inventive esters, radiate-hardenable reactive solvents and photo initiators. Beyond that they know usual and known auxiliary and additives, like catalysts, plasticizing agents, sunscreen agents, coupling agent (Tackifier), slip additives, flow control agents, polymerisation inhibitors, matting agents, nano-particles and film-formed auxiliary agents, contained.

[0063] Examples of suitable, usual and known components with actinic radiation of hardenable masses are for example from the German patent DE 197 09 467C 1, page 4, line 30, to page 6, line 30, or the German patent application DE 199 47 523 A1 known.

[0064] The inventive mass also still thermal is hardenable, D. h. Dual-Curehärbar, enthält sie vorzugsweise noch übliche und bekannte thermisch härtende Bindemittel und Vernetzungsmittel, die zusätzlich noch mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten können, und/oder thermisch härtende Reaktivverdünner, sowie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 187 735 A1 und DE 199 20 799 A1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 beschrieben wird.

[0065] The production inventive dimensions of the made preferably managing components in suitable mixing units, described by mixing that, such as agitating boilers, agitator mills, extruders, masticators, Ultraturrax, in LINE dissolvers, static mergers, micro mixers, Zahnkranzdispersatoren, pressure relief nozzles and/or Microfluidizer. Preferably here under exclusion by light of a wavelength [lambda] one < 550 Nm or under complete exclusion of light worked, in order to prevent a premature crosslinking of the inventive compositions.

[0066] The inventive compositions can be present in the most different forms. So they are conventional, organic solvents contained masses, aqueous masses, essentially or completely solvent and anhydrous liquid dimensions (100%-Systeme), essentially or completely solvent and anhydrous solid powders or essentially or completely solvent-free powder suspensions (Pulverslurries). In addition they know Einkomponentensysteme, in which the binders and the crosslinking agents are present next to each other, or two or multi component systems, in which the adhesives and the crosslinking agents to before the application separate are present briefly from each other, its.

[0067] Inventive dimensions serve the production with actinic radiation of hardened masses, in particular from coatings, lacquer finishes, shaped parts and free basic films.

[0068] The production of the inventive shaped parts and films the inventive masses become applied on usual and known temporary or permanent substrates. Preferably for the production of the inventive films and shaped parts usual and known temporary substrates are used, like metal and plastic bands or hollow bodies from metal, glass, plastic, wood or ceramic(s), which easily distant to become to be able, without the inventive films and shaped parts become damaged.

[0069] Inventive dimensions for the production by coating layers, if layers of adhesive and seals are used, permanent substrates used, like progressive movement means, become inclusive aircraft, Schiffe, railway vehicles, with muscle power of operated vehicles and automobiles, and parts of it, buildings in the interior and outer region and portions of it, doors, windows and furniture as well as in the framework of the industriellen lacquer finish of substrates such as glass

hollow body, Coils, container, packings, industrielle small articles, like mothers, screws or wheel covers, optical components, electrotechnical structural parts, like Wickelgüter, inclusive coils and stators and rotors of electric motors, mechanical components and elements for white good, inclusive household appliances, boilers and radiators. The inventive films and shaped parts can likewise serve as substrates.

[0070] Methodically the application of the liquid inventive masses exhibits no features, but can by all usual and known application methods, like e.g. Syringes, spraying, doctors, capers, pouring, immersion, Träufeln or rollers take place.

[0071] Also the application of the powdery inventive composition does not exhibit methodical features, but made for example after the usual and known fluidized bed processes, like it for example from the company publications of BASF of coating AG, ?powder coatings for industrielle uses?, January 2000, or ?coating partner, powder coating special?, 1/2000, or Römpf encyclopedia of varnishes and printing inks, George Thieme publishing house, Stuttgart, New York, 1998, pages 187 and 188, ?electrostatic powder spraying?, ?electrostatic spraying? and ?electrostatic Wirbelbadverfahren?, known are.

[0072] At the application it is advisable to work under exclusion from actinic radiation to in order to avoid a premature crosslinking of the inventive dimensions.

[0073] Preferably the applied inventive masses with UV-RADIATION become hardened. Preferred one is preferably mJ/cm^2 with the irradiation a dose from 100 to 6,000, 200 to 3,000, preferred 300 to 2,000 and particularly preferred 500 to 1,800; - 2 > used, whereby the range < 1.700 mJ/cm^2 whole particularly preferred is.

[0074] Dabei kann die Strahlenintensität breit variiieren. It depends in particular on the dose on the one hand and the irradiation duration on the other hand. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt.

[0075] As radiation sources for the ultra-violet radiation all usual and known UV lamp can be used. Also flashlamps come into considerations. Preferably as UV lamp mercury vapor lamps, preferred mercury down, - central and - high pressure vapor lamps, in particular mercury medium pressure vapor lamps, are used. Particularly preferred is used unmodified mercury vapor lamps plus suitable filters or modified, in particular doped, mercury vapor lamps.

[0076] Preferred ones are used gallium-doped and/or iron-doped, mercury vapor lamps, iron-doped in particular, like them for example in R. Stephen Davidson, ?Exploring the Science, Technology and Applications OF U.V. and E.B. Curing ?, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, ?at Overview?, page 16, Figure 10, or Dipl. - engineer Peter Klamann, ?elotsch system authority, UV technique, manual for users?, page 2, October 1998, described become.

[0077] Examples suitable flashlamps are flashlamps of the company VISIT.

[0078] The spacing of the UV lamp of the applied inventive masses can vary surprisingly broad and become therefore very good on the requirements of the individual case adjusted. Preferably the distance is about 2 to 200, preferred 5 to 100, particularly preferred 10 to 50 and in particular 15 to 30 cms. In addition their arrangement can become the conditions of the substrate and the process parameter adapted. With molded substrates, as they are intended for automobile bodies, can the not direct radiation complicates accessible ranges (shade ranges), like voids, rabbets and other construction dependent rear cutting, with point, small surface or Rundumstrahlern, linked with automatic moving means for illuminating voids or edges, cured become.

[0079] The irradiation can under a oxygen-depleted atmosphere conducted. ?Oxygen-depleted? it means that the content of the atmosphere at oxygen is smaller than the oxygen content of air (20.95 volume. - %). The atmosphere can be also oxygen-free in the reason, D. h., this concerns an inert gas. Pathways of the missing inhibierenden effect of oxygen this can cause however a strong acceleration of the jet hardening, whereby inhomogeneities and stresses in the inventive hardened dimensions can develop. It is therefore of advantage, the oxygen content of the atmosphere not on zero volume. - to lower %.

[0080] With the applied, dual Curehardenable, inventive masses the thermal curing can take place for example with the help of gaseous, liquid and/or fixed, hot Mediums, like hot air, heated oil or heated rollers, or by microwave radiation, infra-red light and/or close infra-red light (NIR). Preferably made heating up in a Umluftofen or by illuminating with IR and/or NIR lamps. As is the case for the curing with actinic radiation also the thermal curing step-by-step can take place. Favourable way the made thermal curing with temperatures from ambient temperature to 200 [deg.]C.

[0081] Both the thermal curing and the curing with actinic radiation can become step-by-step conducted. They can take place one behind the other (sequenziell) or simultaneous. Inventive one is the sequenzielle curing of advantage and preferred is therefore used. It is about from particular advantage to accomplish the thermal curing after the curing with actinic radiation.

[0082] The resulting inventive films, shaped parts, coating layers, layers of adhesive and seals are suitable excellent for coating, sticking together, sealing, coating and packing progressive movement means, inclusive aircraft, Schiffe, railway vehicles, with muscle power of operated vehicles and automobiles, and portions of it, buildings in the interior and outer region and parts of it, doors, windows and furniture as well as in the framework of the industriellen lacquer finish of glass hollow bodies, Coils, container, packings, industrielle small articles, like mothers, screws or wheel covers, optical elements, electrotechnical parts, like Wickelgüter, inclusive coils and stators and rotors for electric motors, mechanical components and components for white good, inclusive household appliances, boilers and radiators.

[0083] Vor allem aber werden die erfundungsgemäßen Massen als Beschichtungsstoffe vorzugsweise als Füller, Grundierungen, Basislacke und Decklacke oder Klarlacke, bevorzugt als Decklacke oder Klarlacke, insbesondere als Klarlacke zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender oder fluoreszierender Mehrschichtlackierungen, speziell farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, eingesetzt. For the production of the multi-layer lacquer finishes usual and known wet in wet methods and lacquer superstructures can become applied.

[0084] With the resulting inventive clear lacquer finishes it concerns the extreme films of the multi-layer lacquer finishes, which determine substantially the optical general impression (Appearance) and which color and/or effect-giving films against mechanical and chemical damage and damage protect by radiation. Therefore also deficits in the hardness, scratching firmness, chemical resistance and the stability become apparent in relation to yellowness during the clear lacquer finish particularly strongly. So however the inventive clear lacquer finishes exhibit only a small yellowness. They are high scratch-proof and show after the Zerkratzen only very small gloss losses. Simultaneous ones have it an high hardness. Last they do not have a particularly high chemical firmness and to cling very solid on color and/or effect-giving films.

[0085] The inventive substrates, which sticks together with inventive coating layers coated and/or impregnated, with inventive layers of adhesive, with inventive seal sealed and/or with inventive films and/or shaped parts enveloped or

packed are, exhibit therefore excellent continuous performance characteristics and a particularly long life.

Examples

Examples 1a) up to 1K

The production of acrylate esters alpha, omega Poly (meth) acrylatdiols

1a)

[0086] In a reaction container became 150 parts by weight alpha, omega Poly (meth) acrylatdiols (TEGO< (R) > - Diol BD 1000 of the company Tego chemistry service), 258.3 parts by weight methyl acrylate, 0.052 parts by weight 4-Methoxyphenol, 7.5 parts by weight Novozym< (R) > 435 (Lipase of the company Novozyme, Dänemark) and 22.5 parts by weight molecular sieve 5 angstroms with one another mixes and during 48 hours with 40 [deg.]C agitated. Subsequent one became of the molecular sieve and washed of the immobilized enzyme filtered and with little methyl acrylate. The surplus methyl acrylate became by vacuum distillation with 40 [deg.]C from the filtrate distant. The acrylic ester staying of TEGO< (R) > - Diol BD 1000 knows a Hydroxylzahl of 27 mg KOH/g up, which corresponded to a conversion of 76%.

1b)

[0087] Example 1a) was repeated, only that the sixfold quantity of starting products was used and the reaction mixture during 24 hours with 40 [deg.]C agitated became. 1,030 parts by weight of the acrylic ester of TEGO (R) became - diol BD 1000 with a Hydroxylzahl of 19 mg KOH/g obtained, which corresponded to a conversion of 80%.

1K)

[0088] In a Rundkolben 30 g became TEGO< (R) > - Diol BD 1000, 34.4 g methyl acrylate, 100 ml cyclopentane, 7 mg 4-Methoxyphenol and 1.5 g Novozym 435 with one another mixes. The resulting mixture became heated during eight hours and return flow (55 to 60 [deg.]C). Back the fluid dripping of the Rückflusskühler became over 20 g molecular sieve 5 angstroms passed. Subsequent one became filtered of the immobilized enzyme, and the surplus methyl acrylate and the cyclopentane became by vacuum distillation with 40 [deg.]C from the filtrate distant. The acrylic esters staying of TEGO< (R) > - Diol BD 1000 knows a Hydroxylzahl of 3 mg KOH/g up, which corresponded to a conversion of 95%.

[0089] Examples 2a and 2b

The production one with ultra-violet radiation and thermal hardenable dual CureKlarlacks and a color giving multi-layer lacquer finish from this

[0090] Für die Herstellung des Dual-Cure-Klarlacks wurde zunächst ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylharz hergestellt. In addition equipped with stirrer, suitable for the polymerisation, Rückflusskühler and oil heating became, 810 parts by weight Solventnaphtha< (R) > in a steel reactor; (R) > submitted and on the polymerization temperature of 140 [deg.]C heated. Subsequent one became during 4.75 hours a mixture from 148,2 parts by weight third. - Butylperoxy-2-ethylhexanoat and 111 parts by weight Solventnaphtha< (R) > metered. 15 minutes after starts of the inlet of the initiator mixture during 4 hours a mixture from 185 parts by weight styrene, 862 parts by weight Ethylhexylacrylat, 500 parts by weight Hydroxyethylmethacrylat, 278 parts by weight Hydroxybutylacrylat and 28 parts by weight acrylic acid was metered. After completion of the polymerisation the solution with further Solventnaphtha< (R) > on solid contents of 65 Gew. - % adjusted. The Polyacrylharz knows a Hydroxylzahl of 175 mg KOH/g up.

[0091] It was < a master lacquer from 35 parts by weight of the hydroxylgruppenhaltigen polyacrylate, 30 parts by weight of the ester of the example 1, 2.9 parts by weight Aerosil; (R) > - Paste, 1 part by weight Irgacure< (R) > (commercial photo initiator), 0.5 parts by weight Lucirin< (R) > TPO (commercial photo initiator of the company BASF corporation), 0.8 parts by weight Byk< (R) > 358 (commercial lacquer additive of the company Byk chemistry), 1 part by weight Tinuvin< (R) > 292 and 1 part by weight Tinuvin< (R) > 400 (both commercial sunscreen agents of the company Ciba Specialty chemicals) as well as 22.8 parts by weight butyl acetate prepared.

[0092] In addition an hard solution became from 64 parts by weight Isocyanatoacrylat Roskydal< (R) > UA VPLS 2337 (basis: Trimeres of Hexamethylendiisocyanat; Content of groups of isocyanates: 12 Gew. - %), 16 parts by weight Isocyanatoacrylat Roskydal UA VP FWO 303-77 (basis: Trimeres of Isophorondiisocyanat, 70.5% industrial union in butyl acetate, viscosity: 1.500 mPas; Content of groups of isocyanates: 6.7 Gew. - %;) and 11.5 parts by weight Desmodur< (R) > N 3300 (isocyanate on basis trimers of Hexamethylendüsocyanat) (all three products of the company Bayer AG) as well as 8 parts by weight butyl acetate prepared.

[0093] Master lacquer and hardeners became in the weight ratio of 95: 36,5 mixed, whereby the dual CureKlarlack resulted.

[0094] Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschiedenen und während 20 Minuten bei 170 [deg.]C eingebrannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 [mu]m beschichtet. Subsequent one is usually used the steel boards with a commercial two-component water filler by BASF of coating AG, as it for plastic substrates, coated. The resulting filler layer became during 30 minutes with 90 [deg.]C baked, so that a dry coating weight from 35 to 40 [mu] m resulted. From this a commercial black water basis lacquer of BASF of coating became AG in a layer thickness applied that after the curing a dry coating weight from 12 to 15 [mu] m resulted, according to which the resulting water basis film of varnish during ten minutes with 80 [deg.]C was ventilated. Subsequent one became the dual CureKlarlack in a layer thickness in a cloister with a flow cup pistol pneumatic applied that after the curing a dry coating weight from 40 to 45 [mu] m resulted.

[0095] The curing of the water basis film of varnish under clear film of varnish made

- Example 2a during 5 minutes with 80 [deg.]C, followed of an irradiation with UV light of a dose of 1.500 mJ/cm< 2> , and final during 17 minutes with 140 [deg.]C and
- Example 2b during 5 minutes with 80 [deg.]C, followed of an irradiation with UV light of a dose of 3.000 mJ/cm< 2> , and final during 17 minutes with 140 [deg.]C.

[0096] The multi-layer lacquer finish was very brilliant and knows a gloss (20 [deg.]) according to DIN 67530 of 89,7 (example 2a) and 92,3 (example 2b) up. The Haze was about 10,1 (example 2a) and 11,3 (example 2b).

[0097] The adhesion characteristics became certain on lattice cut average with tesa adhesive tape outline after D1N ISO 2409. In the case of example 2a a note of GTO, with example 2b a note GT3 resulted.

[0098] The course of the clear lacquer finishes became measured with the measuring device of the company

Byk/Gardner ?Wave scan plus?. The clear lacquer finish of the example 2a resulted in the subsequent values: longwave horizontally: 1,8; shortwave horizontally: 8,5; and the clear lacquer finish of the example 4b the values: longwave horizontally: 1,2; shortwave horizontally: 7,4.

[0099] Thus the clear lacquer finishes exhibited an excellent application technology characteristic profile.